

## 마이크로파를 이용한 초미세 균일 분산 BaTiO<sub>3</sub>분말 제조

김현상\* · 최광진\* · 이상균 · 김영대 · 심상준 · 우경자 · 김경림\* · 조영상

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

\*연세대학교 화학공학과

(1998년 11월 2일 접수)

### Fabrication of Mono-Dispersed Ultrafine BaTiO<sub>3</sub> Powder Using Microwave

Hyun Sang Kim\*, Guang Jin Choi<sup>†</sup>, Sang Kyun Lee, Young Dae Kim, Sang Jun Sim,  
Kyoungja Woo, Kyung Lim Kim\* and Young Sang Cho

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received November 2, 1998)

#### 초 록

2.45 GHz의 microwave가 수열 합성법으로 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 700 W 출력으로 반응시켰을 때, microwave-autoclave system에서는 약 5분만에 BaTiO<sub>3</sub> 결정이 형성되기 시작하여, 10분 이상의 반응에서는 더 이상 결정성 증가는 관찰되지 않았다. Microwave-reflux system의 경우에는 15분만에 결정이 형성되기 시작하여, 1시간 정도의 반응으로 충분한 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 얻을 수 있었다. Microwave를 이용한 균일 가열의 영향으로 분말들은 균일하게 분산되어 있었고, 기존의 전기적인 가열 방법에서 나타나는 응집 현상이나 grain의 성장 등은 보이지 않았다. 제조된 분말의 크기는 보통 30~60 nm정도였는데, 졸 안의 Ba/Ti의 비가 분말의 크기를 결정하는데 중요한 역할을 하였다. 이는 여분의 바륨이 Ba(OH)<sub>2</sub>등과 같은 다른 상을 형성하여 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 계면에 얇은 막을 형성하여 분말들의 응집 현상이나 grain의 성장을 억제하는 것으로 추정하였다. Microwave-autoclave 에서는 15분 정도의 반응만으로도 미량이지만 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 직접적으로 형성할 수 있었고, microwave-reflux에서는 250°C의 건조로써 미량의 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

Microwave(2.45 GHz) was used as energy source in hydrothermal reaction to fabricate ultrafine BaTiO<sub>3</sub> powder. Using microwave of 700 W, crystal BaTiO<sub>3</sub> began to form after 5 min in microwave-autoclave system. The crystallinity was not noticeably increased with increasing longer reaction time than 10 min. On the other hand, in microwave-reflux system crystal BaTiO<sub>3</sub> began to form after 15 min and the crystallinity was not noticeably increased with increasing longer reaction time than 1 hr. In either case, particle size distribution was considerably uniform due to the effect of homogeneous heating by microwave. In addition, microwave heating gave an extremely small degree of particle agglomeration compared to electric heating. Average sizes of as-synthesized powders were 30~60 nm. Ba/Ti ratio in sol played an important role in determining the particle size. It seems that excess barium forms different phases such as Ba(OH)<sub>2</sub> which makes thin layer on the surface of BaTiO<sub>3</sub> powder. This thin layer would inhibit the agglomeration of BaTiO<sub>3</sub> powders and keep the small grain size. In microwave-autoclave system, tetragonal-BaTiO<sub>3</sub> was formed directly by the reaction of only 15 min. In the case of microwave-reflux system, tetragonal-BaTiO<sub>3</sub> was formed by drying over 250°C.

**Key words :** Barium titanate, Powder, Microwave, Hydrothermal, Titanium acylate

<sup>†</sup>Corresponding author : gjchoi@kist.re.kr

## 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>는 1946년에 합성된 강유전 산화물이며 현재에도 MLCC, MW filter 등에 쓰이고 있다. BaTiO<sub>3</sub>의 제조 방법에는 고상반응법,<sup>1)</sup> oxalate 전구체를 이용하는 방법,<sup>2)</sup> 수열 합성법 등이 널리 알려져 있고, 공침법이나 superprecipitation 방법은 현재 연구실 규모로 연구 중이다. 고상 반응법은 주로 BaCO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> → BaTiO<sub>3</sub>의 반응 경로로 제조되며, 1000°C이상의 고온이 요구된다. 이 방법으로 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 그 크기나 형상의 불균일성, 분말의 이상팽창 등의 문제점이 있다. Oxalate 전구체를 이용하는 방법은 BaCl<sub>2</sub>+TiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O+2H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → BaTiO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+6HCl의 반응 경로를 거치며, 분말 크기의 균일성의 문제는 고상 반응법에 비해 많이 개선되었으나 아직도 반응 온도가 높은 문제점을 안고 있다. 이러한 분말의 크기 및 분말 크기의 균일성, 높은 반응 온도의 문제를 해결하기 위해 제시된 방법이 수열 합성법이다. 수열 합성법으로는 거의 300 nm 이하의 작은 분말을 얻을 수 있어 박막을 제조할 때 유리하며, 제조 온도도 80°C~300°C 정도로 낮다. 그러나 수열 합성의 문제점은 분말의 크기가 너무 작아 주로 cubic-BaTiO<sub>3</sub>가 생성된다는 점이다. Cubic-BaTiO<sub>3</sub>는 상유전상(paraelectric)으로서 BaTiO<sub>3</sub>가 갖는 전기적인 특성을 갖지 못해 유전체로 사용할 수 없다. 그래서 수열 합성법에서는 분말을 얻은 후 약 800°C로 가열하여 강유전(ferroelectric) 특성을 갖는 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 얻고 있다. 그러나 이 고온처리 단계에서 분말의 응집으로 입자가 커지는 문제가 있다. 또한 수열 합성법의 다른 문제점은 분말의 균일한 분산을 이루기가 힘들다는 것이다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 BaTiO<sub>3</sub> 합성 시에 널리 사용되는 전기적 가열법과 달리 마이크로파를 이용하여 분말을 합성하고자 하였다. 마이크로파를 이용한 합성 방법은 그 메커니즘이 확실히 밝혀지지 않았음에도 불구하고, 여러 가지 합성 공정 등에 이용되고 있으며,<sup>3,4)</sup> 특히 반응 시간의 단축 면에 있어서 강한 장점이 있다. 최근에는 고상 반응법을 통한 BaTiO<sub>3</sub>의 제조나 소결에 있어서도 마이크로파를 이용한 연구들이 이루어지고 있다.<sup>5,7)</sup> 일반적으로 사용되는 가열 방식은 용기의 벽면이 먼저 가열된 후 열전달 방식에 의해 간접적으로 반응물에 열이 전달되지만 마이크로파를 이용한 가열 방법은 벽면으로부터의 열전달이 아닌 반응물 내부에서 직접 열을 발생시키기 때문에 반응 시간이 빨라질뿐만 아니라, 전체적으로 균일하게 가열된다. 그러므로 마이크로파를 이용할 경우 일반적인 가열 방법에서 내부의 온도차에 의한 입자의 성장 속도 차이가 감소되어 균일한 크기 분포를 갖는 분말을 얻을 수 있을 것으

로 예상하여 실험을 수행하였다.

또한, 수열 합성법에서 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>가 잘 생성되지 않는 이유에 대해서는 아직 정확히 밝혀지지는 않았으나 그 중 일반적으로 받아들여지는 주장은 분말내에 OH<sup>-</sup>가 존재함으로써 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>의 형성을 방해한다는 주장이다. 그렇기 때문에, 현재까지는 수열 합성으로 만들어진 cubic-BaTiO<sub>3</sub>를 약 800°C 정도로 가열하여 분말내의 OH<sup>-</sup>를 제거시킴으로써 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 제조하고 있다. 그러나, 이 방법은 2차적인 에너지 손실을 가져올 뿐 아니라, 고온에 의해 분말들이 응집하여 분말 크기가 다시 성장하는 문제점이 있다. 그러나, 본 연구에서 사용되어진 2.45 GHz의 microwave는 특히 OH<sup>-</sup>에 민감하게 반응하기 때문에, 선택적으로 OH<sup>-</sup>에 더 많은 에너지를 전달시킴으로써 효과적으로 분말내의 OH<sup>-</sup>를 제거하여, 2차적인 가열 공정없이 직접적으로 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 제조할 수 있을 것이라 예상하여 연구를 수행하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 전체 실험 공정의 공정도이다. 식 1에서와 같이 titanium isopropoxide(Aldrich Chem. ; USA)에 증류를 통하여 얻어낸 고순도 acetic acid를 주입하여 titanium-acylate 전구체를 제조하였다. 이때 titanium isopropoxide의 가수 분해의 속도는 acetic acid의 양으로 조절하였다. 약 1시간이 지나 반응이 끝나면 titanium isopropoxide에 acetic acid가 치환된 titanyl-acylate가 생성되고, 여기에 sonicator를 이용하여 CO<sub>2</sub> 등의 가스가 제거된 3차 증류수를 넣어주어 아직 a-

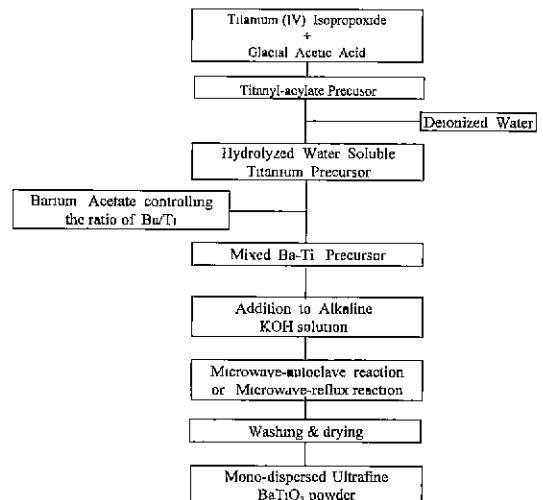
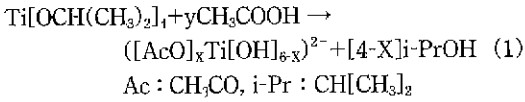


Fig. 1. Flow chart of powder synthesis process.

cetic acid로 치환되지 않은 titanium isopropoxide의 활성기를 수화시켰다.<sup>8)</sup>



처음에 생성된 흰색 침전이 수화반응이 진행될수록 투명한 용액이 만들어지면, 여기에 barium acetate (Junsei Chem.; Japan)를 역시 CO<sub>2</sub> 등의 가스가 제거된 3차 증류수에 용해시켜서 티타늄과 바륨의 몰비율 1:1 및 1.75로 맞추어 첨가했다. 이것은 나중에 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 수세하는 과정에서 일부의 바륨이 녹아서 빠져나가므로 이 양을 보충하여 최종적으로 얻어낸 분말의 Ba/Ti의 몰비를 1에 가깝게 하기 위해서이다.

이렇게 제조된 투명한 졸을 2N의 KOH(Showa Chem.; J메우)에 넣어 침전시킨 후 테프론으로 제작한 autoclave나 flask에 넣어 Microwave oven(LG : MH-727SR)에서 반응시켰다. 모든 실험 과정은 대기중의 CO<sub>2</sub>의 흡수를 방지하기 위해 불활성 기체를 흘려주면서 수행하였다.

제조되어진 분말에 존재하는 유기물, KOH 및 미반응 금속이온 등을 제거하기 위해 pH 10-11 정도의 알칼리 용액에서 수차례 수세한 후, 원심분리기로 분말만을 침전시켰다. 이것을 판상기에 넣고, 질소를 흘려주면서 120, 190, 250, 500°C에서 24시간 동안 건조하였다.

제조된 분말은 먼저 X선 회절분석(XRD: Rigaku Miniflex)을 통하여 BaTiO<sub>3</sub>의 생성을 확인하였고, 주사현미경(SEM : Hitachi S-4200)을 사용하여 분말의 형태, 크기 및 분산 상태 등을 관찰하였다. 유기물 및 잔류 OH-를 확인하기 위해 열분석(TGA: TA-2000)을 행하였다. 또한 Raman 분광법(Perkin Elemer, Skir Raman-2000)을 통해 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>의 생성 여부를 조사하였고, 최종적으로 얻어낸 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 Ba/Ti비를 조사하기 위해 ICP(Polyscom 61E, Thermo Jarrellash)를 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반응 시간에 따른 마이크로파의 영향

Fig. 2, 3은 반응 시간에 따른 microwave-autoclave 와 microwave-reflux 방법의 의해 제조된 분말의 X선 회절분석(XRD)을 나타낸 것이다. Microwave-autoclave에서는 Fig. 2에서 2분 반응시에는 아직 비결정 상태에 있지만, 5분 반응에서부터 BaTiO<sub>3</sub> 결정상의 특성 피크들이 나타나기 시작하고, 약 10분이 지나면 XRD상에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서

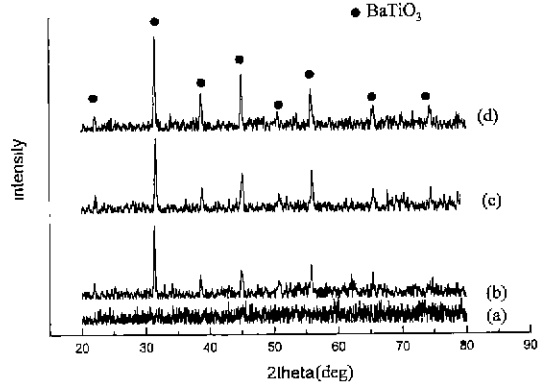


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared by microwave-autoclave for (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 10 min and (d) 15 min.

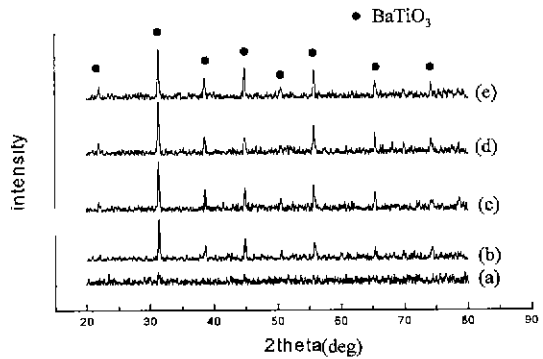


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BaTiO<sub>3</sub> prepared by microwave-reflux for (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 1 h and (e) 2 h.

이 실험에서 사용한 microwave-autoclave 반응을 이용하면 10분만에 BaTiO<sub>3</sub>를 제조할 수 있었다. Ma<sup>9)</sup>등도 마이크로파를 이용한 BaTiO<sub>3</sub>의 수열합성법에 관하여 연구하였는데, 이 보고에 따르면 출발물질로 BaCl<sub>2</sub>와 titanium oxide를 이용했고, NaOH로 침전시켜 반응하였다. 본 실험과는 다르게 반응시킨지 1분만에 cubic-BaTiO<sub>3</sub>가 생성되었으나, 모든 전구체가 반응하기 위해서는 25분이 걸렸다. 이들이 사용한 microwave oven의 출력이 1300W나 되에도 불구하고 25분이 걸렸다는 것은 barium acetate가 barium chloride보다 더 쉽게 BaTiO<sub>3</sub>를 형성한다는 것을 보여준다. 실제로 Dutta 등은 microwave oven을 사용하지 않고 전기적 가열법으로 수열합성을 시행한 경우, BaCl<sub>2</sub>를 이용하여 170°C에서 1시간 동안 반응시켰을 때 많은 불순물과 함께 BaTiO<sub>3</sub>가 형성되기 시작했고,<sup>9)</sup> 240°C에서 7일간 반응을 시킨 후에야 모든 전구체로부터 BaTiO<sub>3</sub>를 제조할 수 있었다고 보고하였다.<sup>10)</sup> 또한 R. Vivekanandan<sup>11)</sup>은 130~180°C

에서 약 6시간동안의 반응을 통해  $BaTiO_3$ 를 제조하였다고 보고하였다.

Microwave-reflux의 경우에는 고온, 고압반응이 아니기 때문에  $BaTiO_3$ 를 생성하는데, microwave-autoclave보다 더 많은 시간이 걸렸다. Fig. 3에서 결정이 생성되는 시간은 15분이었고, 30분이 지나도 계속 XRD의 intensity가 증가하고 있으며 한시간이 지난 이후에야 거의 변화가 없음을 알 수 있다. Microwave-reflux와 같이  $100^\circ\text{C}$ 이하의 저온에서 반응시킨 다른 수열 합성법을 보면, Eckert Jr<sup>12)</sup> 등은  $90^\circ\text{C}$ 에서 거의 80시간 정도를 반응시킨 후에야  $BaTiO_3$ 를 얻을 수 있었다고 보고하고 있다.

비록, 본 연구에서 사용된 전구체 화합물과 동일한 연구 예를 찾을 수 없어서 직접적인 비교는 할 수 없었지만, 그동안 보고되어진 수열 합성법의 반응시간이 수시간에서 수일인 것을 고려할 때, 고온·고압 반응인 microwave-autoclave에서는 단지 15분만에, 저온·상압 반응인 microwave-reflux에서는 1시간만에 거의 모든 전구체가 반응하여  $BaTiO_3$ 를 형성한 것은 microwave가 반응 시간을 매우 단축시킨다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5는 위의 분말들의 열분석(TGA) 결과이다. 먼저 Fig. 4를 보면, microwave-autoclave에 대해서는 주된 무게 감소가 약  $250^\circ\text{C}$ 이하에서 나타나고 있고,  $800^\circ\text{C}$ 부근에서 약간의 무게 감소가 있었다. 이것은 현재 시판되고 있는, 전구체로서 oxalate를 이용하여 수열 합성법으로 제조된 Cabot사의  $BaTiO_3$ 보다 약 1~1.5%정도 더 감소하는데, 주로  $250^\circ\text{C}$ 이하에서 차이가 났다. Cabot사의  $BaTiO_3$ 가 이미 열처리를 한번 거쳐서

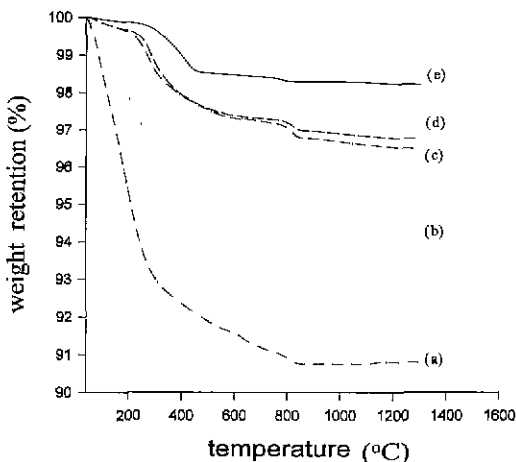


Fig. 4. TGA analysis of  $BaTiO_3$  powder prepared by microwave-autoclave for (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min and (e) commercial powder.

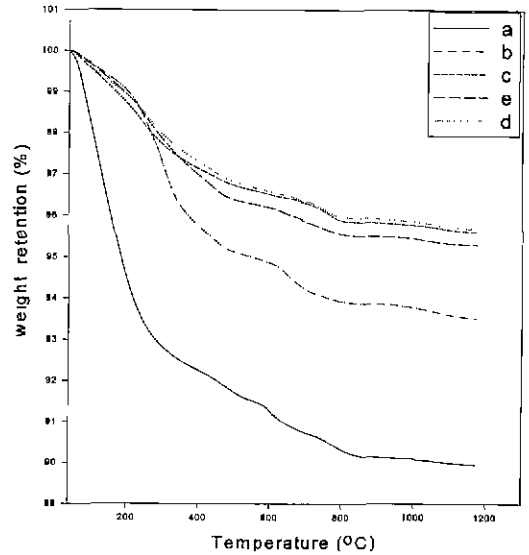
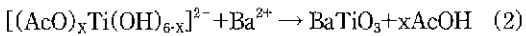


Fig. 5. TGA analysis of  $BaTiO_3$  powder prepared by microwave-reflux for (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 1 hr and (e) 2 h.

분말내에 존재하는  $H_2O$ 를 제거한 상태라는 것을 고려하면, 본 실험에서 제조된 분말이 Cabot사의 분말과 거의 같은 정도의 무게 감소를 나타내었다. 그러나, 본 실험에서와 같이 microwave oven에 테프론 용기를 사용하여 고온 고압반응을 통해  $BaTiO_3$ 를 제조한 Ma<sup>10)</sup> 등이 보고한 결과는 다른 양상을 보였다. Ma가 보고한 바로는 7일동안 전기적 가열법으로 가열하여 얻은  $BaTiO_3$ 는 0.8%, microwave oven을 이용하여 얻은  $BaTiO_3$ 는 1.5%의 무게 감소를 보였고,  $25^\circ\text{C}$ 에서  $250^\circ\text{C}$ 사이 감소한 무게가 전기적 가열법으로 가열하여 얻은 분말의 3배에 달하며, 이것은 그래프 상으로 전체 1.5%의 무게 감소중의 절반에 달했다. 한편, 본 연구에서 barium acetate를 가지고 microwave-autoclave 방법으로 15분동안 마이크로파를 이용하여 얻은 분말은 TGA 분석상에서  $25^\circ\text{C}$ 에서  $250^\circ\text{C}$ 사이의 무게 감소가 1%로 약 0.2%의 차이가 날뿐 거의 같았다. 이와 같은 분석 결과에서도 barium chloride가 barium acetate보다  $BaTiO_3$  형성이 다소 어렵다는 것을 알 수 있었다. Microwave-reflux의 경우에도 Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응 시간이 길어질수록 무게 감량은 점점 줄어들어가는 것을 알 수 있다. 특이한 점은 microwave-autoclave에서는 약  $250\sim 450^\circ\text{C}$  사이의 무게 감소가 모든 경우에 거의 일정한데 반해 microwave-reflux의 경우에는 15분까지는 주로  $250^\circ\text{C}$  이하에서 무게 감소가 있지만 30분 이상에서부터는 약  $250^\circ\text{C}$ 까지의 감량은 15분 반응한 경우와 비슷하고, 그 이후  $250\sim 450^\circ\text{C}$ 에서 무게 감소가 있다는 것을 알 수 있

다. 일반적으로 250~450°C는 분말내의 유기물이 제거 되는 온도로 알려져 있다. 따라서 마이크로파가 분말 제조시에 불순물로 잔류할 수 있는 유기물들을 제거하는 효과도 있다는 것을 알 수 있었다.

또한 두 경우 모두 250°C이하에서의 무게 감소는 주로 OH<sup>-</sup>의 제거에 의한 것으로 Fig. 2, 3의 XRD 분석과 연결지어서 보면, OH<sup>-</sup>가 제거되어짐에 따라 BaTiO<sub>3</sub>가 더 많이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 이 반응은 식 (2)와 식 (3)같은 반응으로 주로 티타늄 전구체에서 OH<sup>-</sup>가 탈착되는 반응과 티타늄 전구체의 빈자리에 Ba<sup>2+</sup>가 들어와 티타늄과 결합하여 BaTiO<sub>3</sub>를 형성하는 두 단계의 반응으로 나눌 수 있다.



본 실험에서는, 이 두 반응 중에서 율속 단계는 티타늄에 결합되어 있는 OH<sup>-</sup>가 티타늄과의 결합으로부터 분리되어 나오는 "OH<sup>-</sup>의 제거 속도"라 생각하였다.

이러한 관점에서 볼 때, 본 연구에서 사용한 2.45

GHz의 microwave oven은 위에서 전술한 바와 같이 주로 OH<sup>-</sup>의 쌍극자에 강하게 작용하기 때문에 짧은 시간 안에 티타늄 전구체에 결합되어 있는 OH<sup>-</sup>가 떨어져 나갈 수 있는 활성화 에너지를 제공하므로, 그동안의 수열 합성법에 비해 짧은 시간안에 BaTiO<sub>3</sub>를 합성할 수 있었다고 판단하였다. 또한 800°C에서의 무게 감소는 BaTiO<sub>3</sub> 분말중에 불순물로 미량 존재하는 BaCO<sub>3</sub>가 분해되기 때문에 나타나는 감소 폭선이라 생각되어지며, Phlue<sup>13)</sup> 등도 700°C~900°C 사이에 일어나는 무게 감소가 BaCO<sub>3</sub>라 판단하고, 이를 제거하기 위해 제조된 분말을 950°C~1000°C까지 열처리하였다고 보고하였고, Park 등도 같은 견해를 보였다.<sup>14)</sup>

Fig. 6, 7은 반응 시간에 따라 얻어낸 BaTiO<sub>3</sub> 분말들의 SEM 사진이다. 일반적으로 수열 합성법의 문제점중의 한가지가 결정도가 증가함에 따라서 열원과 가까운 반응기 벽면쪽은 충분한 열에너지를 받고, 반응기에서 멀어질수록 열에너지가 부족하여 서로간에 안정화되기 위해 분말들끼리 응집하여 분말의 크기가 성장하는 것이다. 그러나, microwave oven을 사용하면, 위에서 말한 것과 같이 분자 내부의 쌍극자의 회전에 의해 에너지

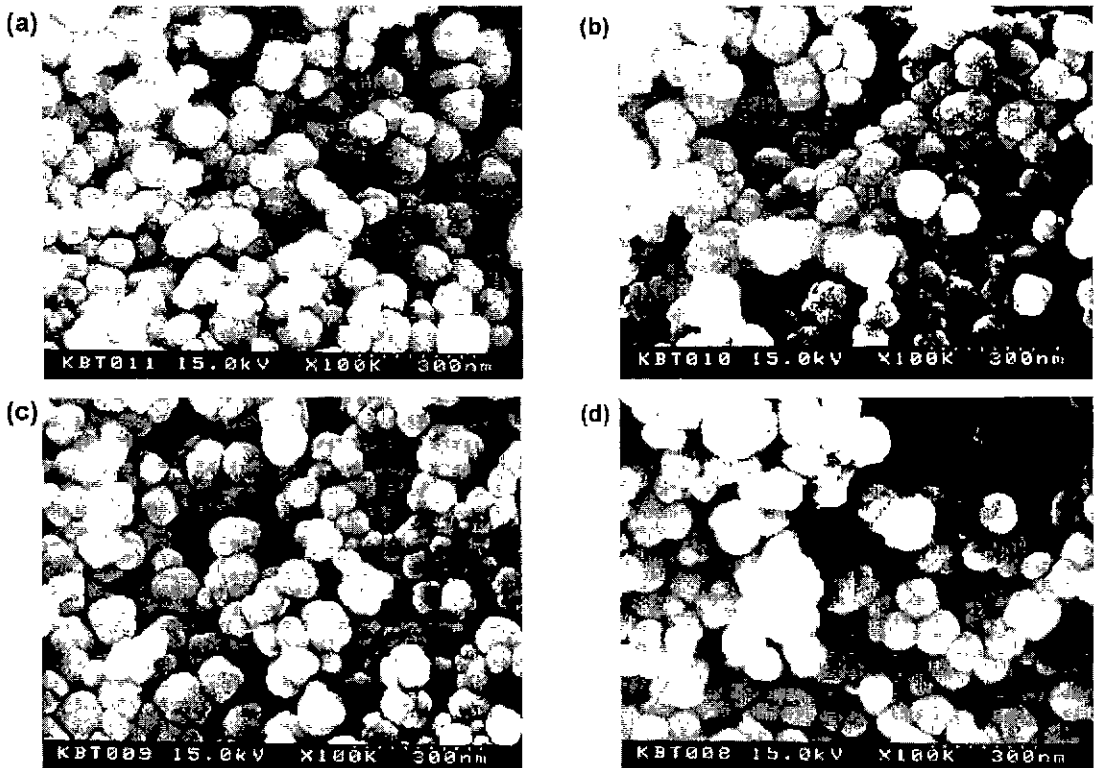


Fig. 6. SEM micrographs of BaTiO<sub>3</sub> prepared by microwave-autoclave for (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 10 min and (d) 15 min.

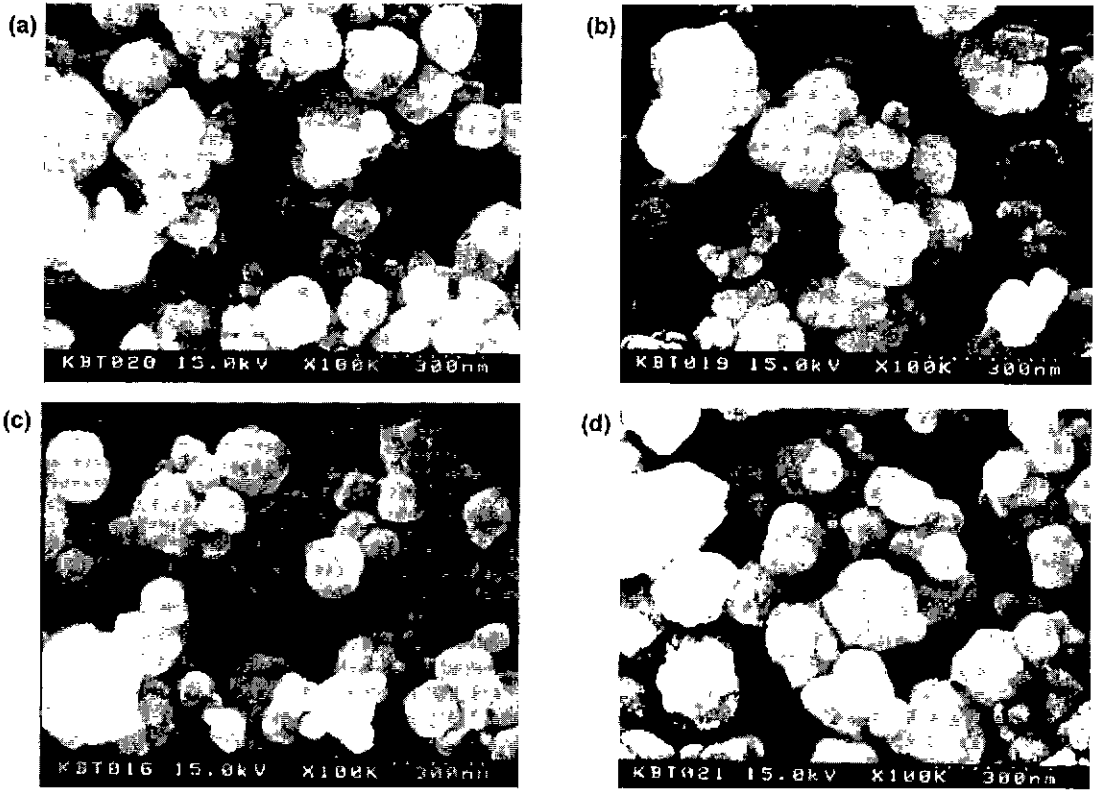


Fig. 7. SEM micrographs of BaTiO<sub>3</sub> prepared by microwave-reflux for (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 1 h and (d) 2 h.

가 발생하므로 반응물 내부에 열에너지가 고르게 분산되므로, Fig. 6의 microwave-autoclave의 경우처럼 반응 시간이 길어지고 결정도가 증가해도 분말들이 서로 뭉치지 않고 고르게 분산되어 있다. Microwave-reflux의 경우에는, Fig. 7에서 보듯이 microwave-autoclave보다 분말의 형상이 균일하지 못하며, 서로 약간씩의 응집 현상이 보인다. 그러나, 일반적으로 말하는 반응 시간의 증가에 따른 불균일 가열에 의한 응집 현상은 보이지 않았다. 같은 Ba/Ti의 몰비에서 microwave-autoclave의 분말이 더 균일한 것은 반응시에 발생하는 고온, 고압의 복합적인 영향으로 생각되어진다.

Fig. 8은 microwave-autoclave에서 각각 5분, 10분, 15분 동안 반응시킨 후 120°C에서 건조시킨 분말들의 반응 시간에 따른 Raman 분석의 변화를 알아본 것이다. 반응 시간이 증가할수록 BaTiO<sub>3</sub>의 특성 피크들이 뚜렷해지기 시작하였고, 10분까지는 cubic-BaTiO<sub>3</sub>만이 생성되었으나, 15분동안 반응시켰을 때 cubic-BaTiO<sub>3</sub>에서 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>로 약간의 전이가 이루어 졌음을 알 수 있다. Fig. 1에서 10분까지는 XRD 피크들의 intensity가 뚜렷이 증가하나, 10분에서 15분사이에는 거의 변화가 없

요업학회지

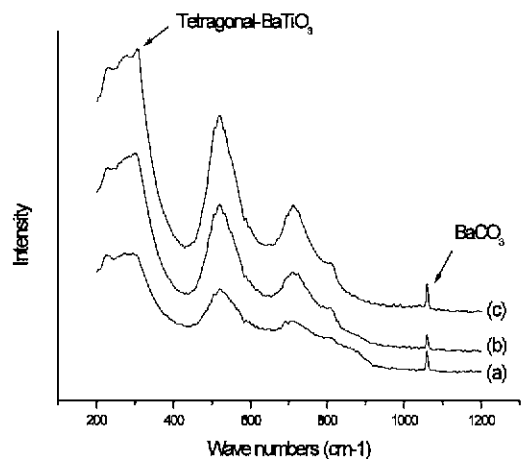


Fig. 8. Raman spectra of BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized at various times by microwave-autoclave and dried at 120°C; (a) 5 min reaction, (b) 10 min reaction and (c) 15 min reaction.

기 때문에, 10분이후 가해지는 마이크로파 에너지는 주로 cubic-BaTiO<sub>3</sub>의 격자 내에 존재하는 OH<sup>-</sup>기를 제거함

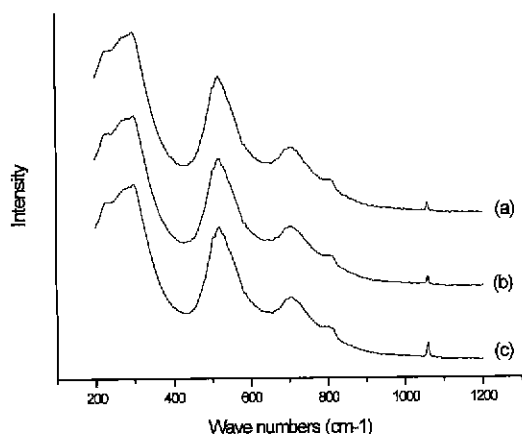


Fig. 9. Raman spectra of BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized at various times by microwave-reflux and dried at 120°C; (a) 1 h reaction, (b) 2 hrs reaction and (c) 5 h reaction.

으로써 cubic-BaTiO<sub>3</sub>로부터 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>로의 전이  
에 사용되었던 것이라 추정되었다.

한편, Yen<sup>15)</sup> 등은 800°C까지는 cubic-BaTiO<sub>3</sub>만이 존재  
하고, 900°C정도에서부터 cubic-BaTiO<sub>3</sub>와 tetragonal-  
BaTiO<sub>3</sub>가 공존하며, 1000°C 이상이 되어야만 tetra-  
gonal-BaTiO<sub>3</sub>만 존재한다고 보고하였다. 또, Frey<sup>16)</sup>는 약  
700°C이상의 열처리를 통해서 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 얻을  
수 있었다고 보고하였고, 그 주된 원인으로 분말의 격자  
내부에 존재하는 OH<sup>-</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 제거로 설명하고 있다.  
또한 Ba(OH)<sub>2</sub>로 제조한 BaTiO<sub>3</sub>는 tetragonality가 0에  
가깝다는 보고<sup>17)</sup>도 OH<sup>-</sup>의 제거와 tetragonality와는 밀  
접한 관계가 있음을 시사해주고 있다. 그러나, 본 연구 결  
과에서는 microwave-autoclave를 이용한 경우, 어떠한  
열처리를 거치지 않고 microwave oven에서 단 15분의  
반응만으로 효과적인 OH<sup>-</sup> 제거를 통해 직접적으로 미량  
이나마 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 얻을 수 있었다. 그러나,  
microwave-reflux의 결과인 Fig. 9에서는 5시간의 반응  
을 통해서도 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>의 피크를 얻을 수 없었  
다. 또한, Fig. 4와 5를 비교해 보면 microwave-reflux의  
경우가 반응 시간이 더 길었음에도 불구하고 micro-  
wave-autoclave보다 200°C이하에서 약 0.7%정도 더 감  
소하는 경향을 보인 것으로 보아, tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를  
생성하기 위해 티타늄의 격자 내에 존재하는 OH<sup>-</sup>의 제  
거를 위해서는 어느 정도의 고온·고압 반응이 필요한  
것으로 생각되어 진다. 이에 대해 Wu<sup>18)</sup> 등은 용기 속에  
반응물을 채우는 정도를 달리하여 "degree of fill"이라  
는 기준으로 내부 압력이 증가하면 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>의 생  
성도 증가한다고 보고하기도 하였다. 약 1080 cm<sup>-1</sup>정도  
에서 나타나는 BaCO<sub>3</sub> 피크는 XRD 상으로는 검출이 되

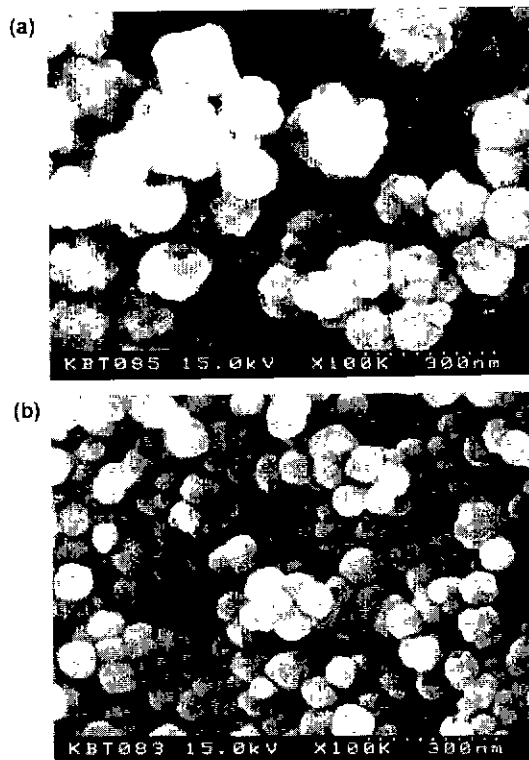


Fig. 10. SEM micrographs of specimens with dif-  
ferent Ba/Ti ratios in microwave-autoclave;  
(a) Ba/Ti=1 and (b) Ba/Ti=1.75.

지 않는 것으로 보아 매우 극미량 존재하는 것으로 생각  
된다.

### 3.2. Ba/Ti의 몰비에 따른 영향

분말의 크기를 작게 하면서, Ba/Ti의 몰비를 가능한  
한 1에 가깝게 하기 위하여 바륨을 과량 넣어준 후 그  
영향을 알아보았다. Ba/Ti의 몰비는 각각 1, 1.75, 3 이  
었다.

Fig. 10은 microwave-autoclave의 실험에 대한 SEM  
분석 결과이다. 그림에서 보듯이 Ba/Ti가 1일 때는 분말  
의 크기가 약 200 nm에서 300 nm사이로 다양하게 분포  
되어 있지만, Ba/Ti가 1.75일 때는 분말의 크기가 약 50~  
60 nm정도로 매우 작고 균일해 진 것을 알 수 있었다.

Fig. 11은 microwave-reflux의 실험에 대한 SEM 분  
석 결과이다. Microwave-autoclave와는 다르게 Ba/Ti  
가 1일 때는 작은 분말들이 응집하여 300 nm이상의 큰  
분말을 이루고 있고, Ba/Ti=1.75일 때는 150 nm정도로  
Ba/Ti가 1일 때보다는 어느 정도 균일해 졌지만, 여전히  
작은 분말들이 응집되어 있는 형상을 띄고 있다. Ba/Ti  
가 3일 때는 분말들의 크기가 거의 30 nm정도로 매우

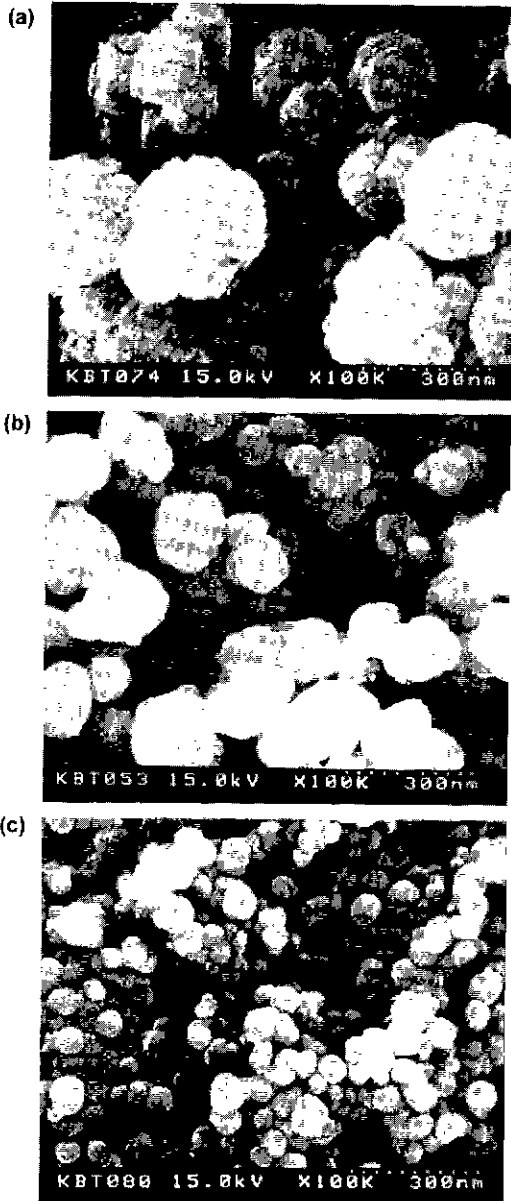


Fig. 11. SEM micrographs of specimens with different Ba/Ti ratios in microwave-reflux; (a) Ba/Ti=1, (b) Ba/Ti=1.75 and (c) Ba/Ti=3.

작아졌고, 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 따라서, 분말의 크기가 Ba/Ti의 몰비에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었고, 그 이유를 알아보기 위해 여러 가지 분석을 수행해 보았다.

Fig. 12는 microwave-reflux의 분말들에 대한 XRD 분석을 나타낸 것이다. BaTiO<sub>3</sub>의 주요 피크인 [001]면만을 확대해서 보면, Ba/Ti=1과 1.75는 그 intensity나

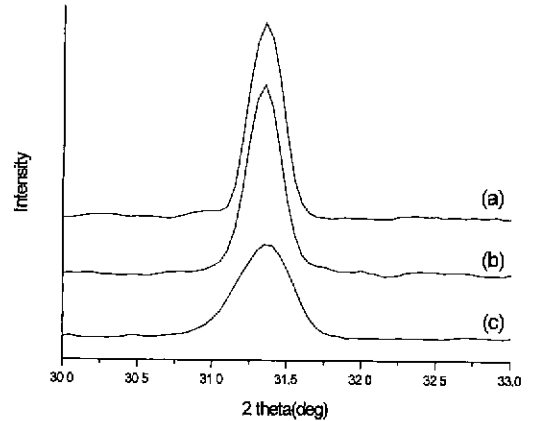


Fig. 12. XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized at various Ba/Ti ratios by microwave-reflux; (a) Ba/Ti=1, (b) Ba/Ti=1.75 and (c) Ba/Ti=3.

Table 1. ICP Analysis of BaTiO<sub>3</sub> Powders Synthesized with Various Ba/Ti Ratios

Microwave-autoclave				Microwave-reflux			
Sample	Ba	Ti	Ba/Ti	Sample	Ba	Ti	Ba/Ti
Ba/Ti=1 in sol	55.8	20.2	0.963	Ba/Ti=1 in sol	55.7	21.5	0.902
				Ba/Ti=1.75 in sol	52.5	19.4	0.943
Ba/Ti=1.75 in sol	56.4	17.7	1.110	Ba/Ti=3 in sol	65.8	18.5	1.070

피크의 형상이 거의 비슷하나, Ba/Ti=3일 때는 피크의 intensity가 작아지는 반면 피크가 많이 완만해진 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 21의 SEM과 비교해 볼 때 분말의 크기가 매우 작아졌기 때문이다. 그러나, 피크의 면적을 계산해 본 결과, Ba/Ti=1과 1.75 일때는 각각 56, 54정도로 비슷했으나 Ba/Ti=3인 경우에는 38정도로 매우 낮게 나왔다. Table 1은 위 분말들의 Ba/Ti의 조성비를 구하기 위해 ICP 분석을 행한 결과를 나타낸 것이다. 분석 결과, 분말이 작고 균일하게 분산되어진 경우(microwave-autoclave에서는 Ba/Ti=1.75, microwave-reflux일때는 Ba/Ti=3)에 모두 최종적으로 얻어낸 분말에서 Ba/Ti의 비가 모두 1이 넘음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 과량으로 넣어준 바륨이 BaTiO<sub>3</sub>를 형성하는 데에만 소비되지 않고, 무언가 다른 상을 형성하고 있고, 그로인해 XRD의 intensity가 낮아졌다는 결론을 내렸다. 일반적으로 분말의 크기가 매우 작아지면,



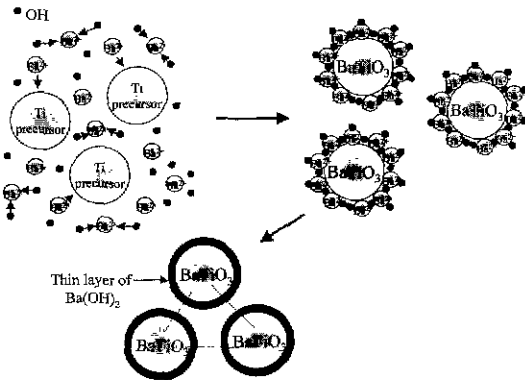


Fig. 13. Schematic Diagram of the formation of thin layer caused by excess Ba<sup>2+</sup> around BaTiO<sub>3</sub> powder.

표면 에너지가 커져서 열역학적으로 불안정한 상태가 되기 때문에, 안정화되기 위해 주위의 다른 분말들과 쉽게 응집한다. 그러나 Fig. 15와 17을 보면, Ba/Ti=1.75일 때는 500°C 건조시에 응집 현상이 관찰되었지만, Ba/Ti=3일 때는 분말이 작아 일반적으로 응집되고자 하는 경향이 더 큼에도 불구하고 건조 온도가 500°C까지 올라가도 분말끼리의 응집 현상이 관찰되지 않았다. 이와 같은 XRD, SEM, ICP의 분석으로부터 여분으로 넣어준 바륨이 모두 BaTiO<sub>3</sub>의 생성에 소모되지 않고, 다른 상을 형성하여 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 표면에 얇은 막을 형성한다고 추정하였다. Ba/Ti>1인 경우에, pH가 13.5 이상, barium의 농도가 (logmBa로 나타내었을 때) -2이상이면 BaTiO<sub>3</sub>와 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O가 공존한다는 Riman<sup>19)</sup>의 연구 결과를 참고로, 본 연구에서는 이 물질이

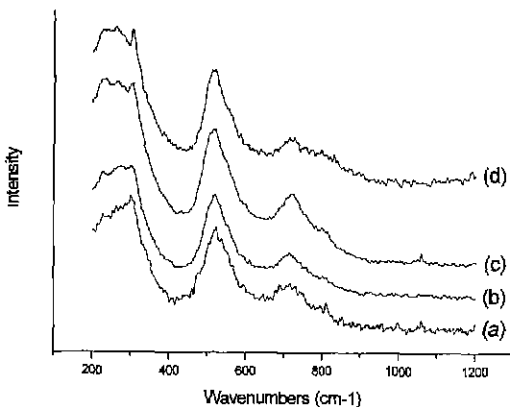


Fig. 14. Raman spectra of BaTiO<sub>3</sub> synthesized by microwave-reflux with Ba/Ti=1.75 at various drying temperatures; (a) 120°C, (b) 190°C, (c) 250°C and (d) 500°C.

Ba(OH)<sub>2</sub>라고 추정하였다. 이 막으로 인하여 높은 온도에서도 BaTiO<sub>3</sub> 분말끼리의 응집 현상 및 grain의 성장이 방지되고, XRD의 intensity가 감소하였다고 생각하였고, Fig. 13은 이러한 반응을 가정하여 그림으로 나타낸 것이다.

3.3. 건조 온도에 따른 영향

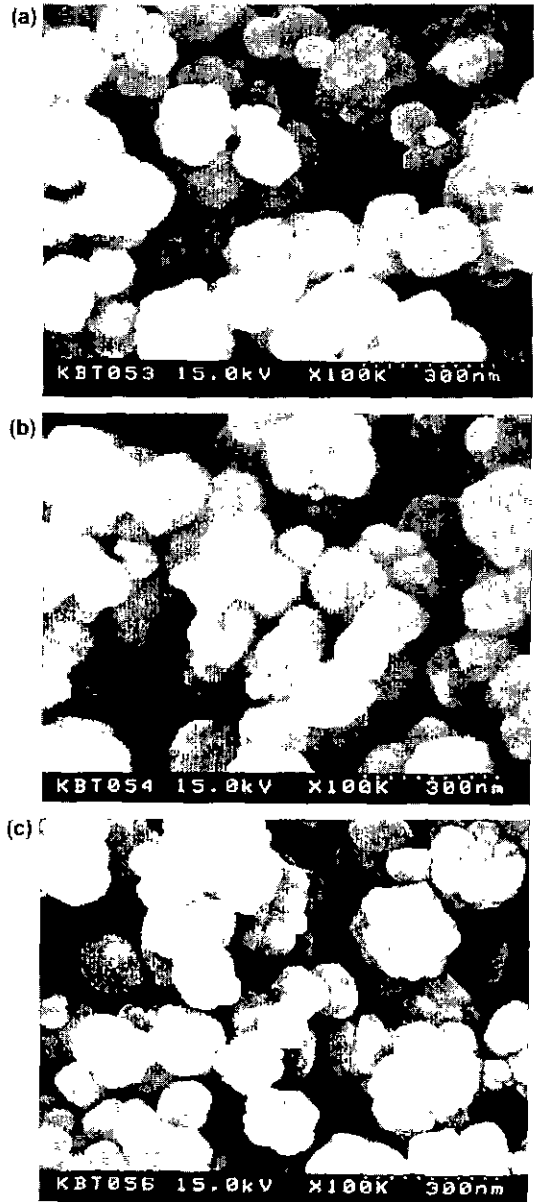
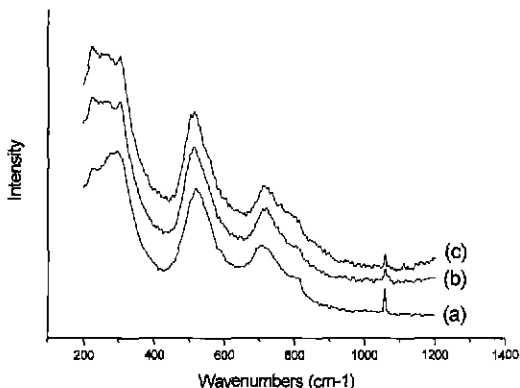


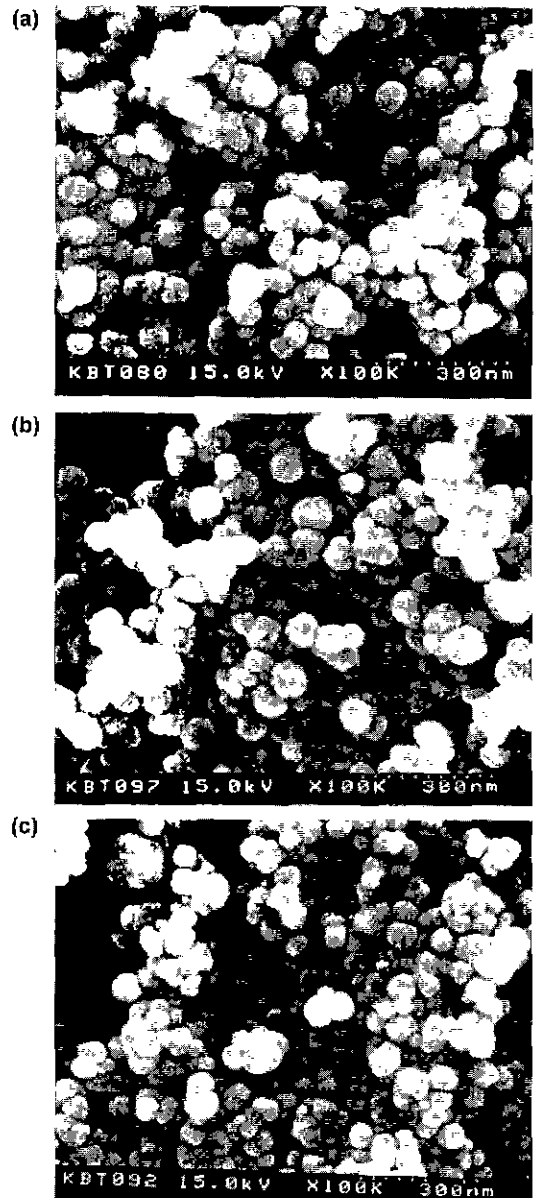
Fig. 15. SEM micrographs of BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized by microwave-reflux with Ba/Ti=1.75 at various drying temperatures; (a) 120°C. (b) 190°C and (c) 500°C.

Microwave-reflux에서는 microwave-autoclave와는 다르게  $\text{BaTiO}_3$  제조시에 직접적으로 tetragonal- $\text{BaTiO}_3$ 가 생성되지는 않았다. 따라서 이 microwave-reflux 시스템에서는 어느 정도의 열을 가해야 tetragonal- $\text{BaTiO}_3$ 가 형성되어지고, 그 때의 분말들의 응집 현상은 어떻게 되는지 알아보기 위해, 각기 다른 온도에서 건조한 후 SEM, Raman등의 분석을 행하였다. Ba/Ti의 몰비도 영향이 있을 것이라 예상하여 각각 1.75 및 3으로 몰비를 맞추어 실험하였다.

Fig. 14는 Ba/Ti=1.75인 경우에 각각의 건조 온도에 따른 Raman 분석의 결과이다. 190°C까지는 건조 온도에 따른 cubic에서 tetragonal- $\text{BaTiO}_3$ 의 변형이 보이지 않았지만, 250°C에서 건조시켰을 때 tetragonal- $\text{BaTiO}_3$ 가 생성되었고, 500°C에서는 그 tetragonal- $\text{BaTiO}_3$  피크의 intensity가 더 커졌다. 그러나 Fig. 15의 SEM 분석 결과에서 보듯이, 건조 온도가 증가함에 따라 분말들의 응집 현상이 일어나기 시작했고, 500°C에서는 약 300 nm까지 분말이 입성장하여 이 연구에서 목표로 한 초미분  $\text{BaTiO}_3$  제조에는 적합하지 않았다. 반면에 Ba/Ti=3인 경우에는 Fig. 16에서 보듯이 Raman상에서 나타나는 경향성은 거의 비슷하였지만, Fig. 17의 SEM 분석에서는 거의 온도에 따른 입성장을 보이지 않았다. 이 이유는 3.2절에서도 기술한 것과 같이 여분의 바륨이  $\text{BaTiO}_3$  분말의 계면에 어떠한 다른 성분으로 이루어진 얇은 층을 형성하여  $\text{BaTiO}_3$  분말들간의 입성장을 방지하는 것으로 생각되어 진다. 일반적으로 tetragonal- $\text{BaTiO}_3$ 를 얻기 위해서는 약 500°C이상의 열처리를 해야함에도 불구하고, 이 실험에서는 250°C의 건조만으로 부분적이거나 tetragonal- $\text{BaTiO}_3$ 를 얻어낼 수 있었던 것에는 다음과 같은 두가지 원인이 있다고 생각하였다.



**Fig. 16.** Raman spectra of  $\text{BaTiO}_3$  synthesized by microwave-reflux with Ba/Ti=3 at various drying temperatures; (a) 120°C, (b) 250°C and (c) 500°C.



**Fig. 17.** SEM micrographs of  $\text{BaTiO}_3$  powders synthesized by microwave-reflux with Ba/Ti=3 at various drying temperatures; (a) 120°C, (b) 250°C and (c) 500°C.

첫째는, 이 실험에서 microwave의 균일한 가열을 통해 제조한  $\text{BaTiO}_3$  분말이 약 30~50 nm 정도의 초미분 이어서, 같은 열량을 공급해도 열에너지를 받아들일 수 있는 표면적이 그만큼 커졌기 때문에, 열전달이 효과적으로 이루어 졌다는 것이다. 열이 효과적으로 전달되었다는 것은 그만큼 열량 손실이 적다는 것이고, 따라서

적은 열량을 공급해도 cubic-BaTiO<sub>3</sub>가 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>가 되기 위한 충분한 에너지를 공급할 수 있었다고 추정하였고, 둘째는, microwave에 의한 OH<sup>-</sup> 및 유기물의 일차적인 제거 효과 때문이다. 앞의 3.1절에서 말했듯이 2.45 GHz의 microwave는 OH<sup>-</sup>에 특히 선택적으로 에너지를 공급하기 때문에, cubic-BaTiO<sub>3</sub>에서 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>로 변형되는 데에 저항 역할을 하는 OH<sup>-</sup>를 1차적으로 어느 정도 제거하였을 뿐만 아니라, 분말에 열을 가했을 때에 열을 흡수하여 분말에 효과적인 열공급을 방해하는 유기물(acetate, acetic acid 등)을 어느 정도 제거해 주었기 때문이라는 결론을 내렸다.

4. 결 론

Microwave의 균일 가열 효과와 티타늄 전구체에서 OH<sup>-</sup>를 효과적으로 제거함으로써 microwave-autoclave인 경우에는 10분만에, microwave-reflux에서는 1시간만에 응집 현상이 없이 균일하게 분산되어 있는 30~50 nm정도의 초미세 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 제조할 수 있었다.

Microwave-autoclave 시스템에서는 microwave뿐만 아니라, 고온·고압의 복합적인 영향으로 인하여 부분적이거나 직접 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 제조할 수 있었고, microwave-reflux 시스템에서는 microwave에 의해 초미분의 생성뿐 아니라, 1차적인 OH<sup>-</sup>와 유기물 제거로 인하여 250°C에서의 저온 건조만으로도 입성장없이 tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>를 일부 생성할 수 있었다.

Microwave-autoclave인 경우에는 Ba/Ti=1.75, microwave-reflux인 경우에는 Ba/Ti=3일 때에 초미세 균일분산 BaTiO<sub>3</sub>가 제조되었는데, 이는 여분의 바륨이 Ba(OH)<sub>2</sub>와 같은 다른 상을 형성하여 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 계면에 얇은 막을 이루고 있어 BaTiO<sub>3</sub> 분말끼리의 응집 현상 및 grain의 성장을 막는 것으로 추정하였다.

REFERENCES

1. L. K. Templeton and J. A. Pask, "Formation of BaTiO<sub>3</sub> from BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> in Air and in CO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(5), 212-216 (1959).
2. Z. H. Park, H. S. Shin, B. K. Lee and S. H. Cho, "Particle Size Control of Barium Titanate Prepared from Barium Titanyl Oxalate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(6), 1599-1604 (1997).
3. C. Dai and X. Zhang, "Microwave Synthesis of Ultrafine Silicon Carbide Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1274-1276 (1997).
4. D. R. Baghurst, J. Berrett and D. M. P. Mingos, "The

- Hydrothermal Microwave Synthesis of Scorodite : Iron(III) Arsenate(V) Dihydrate. FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 323-324 (1995).
5. Y. Li, H. Liu, H. Zang and S. Outang, "Heating Effect of BaTiO<sub>3</sub> in Microwave Field and Microstructure of BaTiO<sub>3</sub>," *Science in China(Series A)*, **40**(7), 779-784 (1997).
6. H. Liu, Y. Li, H. Zhang and S. Outang, "Mechanism of Microwave Synthesis BaTiO<sub>3</sub>," *Science in China (Series A)*, **40**(8), 843-848 (1997).
7. K. D. Humphrey, "Microwave Sintering of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," MS Thesis, Univ. of Missouri-Rolla (1980).
8. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, Jhon Wiley & Sons, New York, 1976.
9. Y. Ma, E. Vileo, S. L. Suib and P. K. Dutta, "Synthesis of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> by Microwave Heating and Conventional Heating," *Chem. Mater.*, **9**, 3023-3031 (1997).
10. P. K. Dutta and J. R. Gregg, "Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate," *Chem. Mater.*, **4**, 843-846 (1992).
11. R. Vivekanandan and T. R. N. Kutty, "Characterization of Barium Titanate Fine Powders Formed From Hydrothermal Crystallization," *Powder Technology* **57**, 181-192 (1989).
12. J. O. Eckert Jr., C. C. Hung-Houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka and R. E. Riman, "Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(11), 2929-2939 (1996).
13. P. P. Phule and S. H. Risbud, "Low Temperature Synthesis and Dielectric Properties of Ceramic Derived from Amorphous Barium Titanate Gels and Crystalline Powders," *Materials Science and Engineering B3* 241-247 (1989).
14. Z. H. Park, H. S. Shin, B. K. Lee, and S. H. Cho, "Particle Size Control of Barium Titanate Prepared from Barium Titanyl Oxalate." *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(6), 1599-1604 (1997).
15. F. S. Yen, H. I. Hsiang and Y. H. Chang, "Cubic to Tetragonal Phase Transformation of Ultrafine BaTiO<sub>3</sub> Crystallites at Room Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(11), 6149-6155 (1995).
16. M. H. Frey and D. A. Payne, "Grain-size Effect on Structure and Phase Transformations for Barium Titanate," *Physical Review B*, **54**(5), 3158-3168 (1996).
17. P. K. Dutta, R. Asiake, S. A. Akbar and W. Zhu, "Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>," *Chem. Mater.*, **6**, 1542-1548 (1994).
18. M. Wu, R. Xu and S. H. Feng, "The Influence of Anions on the Products of BaTiO<sub>3</sub> under Hydrothermal Conditions," *J. Mater. Sci.*, **31**, 6201-6205 (1996).
19. M. M. Lencka and R. E. Riman, "Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders," *Chem. Mater.*, **5**, 61-70 (1993).